

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60333

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46

C 0 4 B 35/46

J

35/495

G 0 1 L 1/16

G 0 1 L 1/16

C 0 4 B 35/00

J

// H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-242113

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月21日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 谷 俊彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 斎藤 康善

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

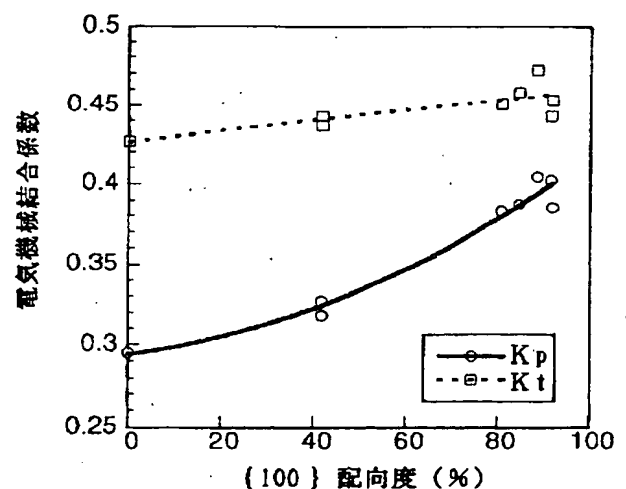
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス

(57) 【要約】

【課題】 鉛を全くあるいは殆ど含まないセラミックス材料よりなり、広がり方向のモード及び横モードの圧電特性に優れた圧電セラミックスを提供すること。

【解決手段】 菱面体晶を主相として含むペロブスカイト型セラミックスよりなり、かつ擬立方晶表示で{100}面が配向している結晶配向セラミックスよりなり、更に配向度がロットゲーリング (Lotgering) 法で30%以上である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックスよりなり、かつ擬立方晶表示で{100}面が配向している結晶配向セラミックスよりなり、更に配向度がロットゲーリング(Lotgering)法で30%以上であることを特徴とする圧電セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、加速度センサ、超音波センサ、圧電トランス、圧電アクチュエータ、超音波モータ、圧電フォン、レゾネータ等の広い範囲に利用することができる優れた圧電機能を持った圧電セラミックスに関する。

## 【0002】

【従来技術】現在工業分野で主に使用されている圧電材料のうち、水晶や $\text{LiNbO}_3$ のような単結晶材料及び $\text{ZnO}$ のような薄膜材料を除いたバルク多結晶材料の殆どは $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （以下、PZTとする）等の鉛を多く含む系の材料であった。

【0003】しかしながら、近年、これら鉛化合物を生産する際に発生する鉛を含む蒸気及び廃棄物、更に鉛含有製品の廃棄が環境に与える悪影響が懸念されている。そこで、鉛を低減した、あるいは全く用いない圧電材料の開発が進められている。この中でも、特に、PZTと同じペロブスカイト型材料である $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ （以下、BNTとする）を端相とする材料が比較的高い電気機械結合係数を持ち、かつ焼結しやすい材料として注目されている。

【0004】例えば特公平4-60073号には、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ に $\text{BaTiO}_3$ または $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ を固溶させた圧電セラミックスとその製法が示されている。これによれば、鉛含む材料を用いることなく厚みモード電気機械結合係数 $K_t$ が大きく、また、広がりモード電気機械結合係数 $K_p$ が $K_t$ よりも充分大きい材料を得ることができる。なお、このように $K_t \gg K_p$ である圧電材料は医療用の超音波アレイプローブに好適であることが知られている。

【0005】また、Silicates Industriels, No. 7/8, 136-142 (1993)では、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ に対して $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ で置換した系について特性を調べている。これらの組成よりなる材料も一般に $K_t \gg K_p$ である。

【0006】また、これら固溶体を作製する他に、微量元素を加えて特性を変える試みも為されており、例えば、Sensors and Materials, Vol. 9, No. 1, 47-55 (1997)では、

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  組成の材料に対するMnの添加効果を調べている。Mnの添加によ

り、機械的品質係数 $Q_m$ が向上する。このような材料はラム波デバイス用基板に好適であることが知られている。

## 【0007】

【解決しようとする課題】さて、上記のような材料は確かに医療用超音波プローブのような厚み方向の圧電振動モードのみを使用するデバイスには好都合である。ところで、圧電効果を応用したデバイスの中には、厚み方向や縦方向のモードだけではなく、広がり方向や横方向のモードを利用するものも多い。例えば、共振型の加速度センサー素子やバイモルフ型アクチュエータ、圧電フォン、圧電ブザー、圧電トランス等である。

【0008】しかしながら、従来技術において示したBNT及びその固溶体は、広がりモード電気機械結合定数 $K_p$ 、横モード圧電 $d$ 定数 $d_{31}$ 及び横モード圧電 $g$ 定数 $g_{31}$ が小さく、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)等の鉛を多く含む系の材料（例えば、PZTは $K_p$ が0.5~0.6程度である）に大きく劣るという欠点があった。このような材料では応用範囲がごく限られてしまうおそれがあった。

【0009】本発明は、かかる問題点を鑑み、鉛を全くあるいは殆ど含まないセラミックス材料よりなり、広がり方向のモード及び横モードの圧電特性に優れた圧電セラミックスを提供しようとするものである。

## 【0010】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックスよりなり、かつ擬立方晶表示で{100}面が配向している結晶配向セラミックスよりなり、更に配向度がLotgering法で30%以上であることを特徴とする圧電セラミックスにある。

【0011】請求項1における『菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックス』とは、例えば $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT)を端相とするペロブスカイト型固溶体セラミックスを挙げることができる。この場合、BNTに対して固溶する化合物としては、 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 等を挙げることができる。また、他の化合物としては、 $(\text{Pb}, \text{Bi})(\text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ 等の固溶体の菱面体晶の組成のものを挙げることができる。

【0012】また、請求項1における『擬立方晶表示』について以下に説明する。一般にペロブスカイト型構造の化合物は $\text{ABO}_3$ という化学式にて表現することができる。Aはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属及びPb、Bi等から選ばれる1~3価の金属元素であり、Bは2~6価の遷移金属であり、単位セルは立方晶または立方晶に極めて近い構造である。

【0013】そして、立方晶構造からの僅かな格子の歪

みによって、ペロブスカイト型構造は正方晶構造、菱面体構造、あるいは斜方晶構造をとったりする。しかしながら、いずれの場合においても立方晶からのずれは僅かであるため、本明細書においては菱面体構造をとる化合物も立方晶としてのミラー指数表示で説明する。これが擬立方表示の意味である。

$$Q(HKL) = \frac{\frac{\Sigma' I(HKL)}{\Sigma I(hkl)} - \frac{\Sigma' I_0(HKL)}{\Sigma I_0(hkl)}}{1 - \frac{\Sigma' I_0(HKL)}{\Sigma I_0(hkl)}} \times 100 (\%)$$

【0016】ここに、 $I(HKL)$  は結晶配向セラミックスにおける結晶面  $(HKL)$  からのX線回折強度である。一方、 $I_0(HKL)$  は、上記結晶配向セラミックスと同一組成の同一化合物であり、かつ無配向の多結晶セラミックスにおける結晶面  $(HKL)$  からのX線回折強度である。

【0017】また、 $\Sigma' I(HKL)$  は  $I(100)$ 、 $I(200)$ 、 $I(300)$  等、結晶配向セラミックスにおける各結晶配向面からのX線回折強度の総和である。一方、 $\Sigma I_0(hkl)$  は、上記無配向の多結晶セラミックスにおける全ての結晶面  $(hkl)$  からのX線回折強度の総和である。なお、 $Q(HKL)$  の値は無配向の場合に0%、全ての結晶粒子が配向している場合に100%となるよう規格化してある。

【0018】また、本発明にかかる圧電セラミックスの結晶配向度が30%未満である場合には、本発明にかかる効果を得られないおそれがある。なお、結晶配向度が50%以上の場合には更に高い効果を示す事ができる。

【0019】本発明の作用につき、以下に説明する。本発明にかかる圧電セラミックスは、菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックスであり、かつ擬立方晶表示で  $\{100\}$  面が配向している結晶配向セラミックスであり、更にその配向度はLotgering法で30%以上である。

【0020】こうした菱面体晶のペロブスカイト型セラミックスは結晶軸が配向することにより、無配向の同成分、同組成のセラミックスよりも横方向、広がり方向に対して、高い電気機械結合定数、高い圧電定数を獲得することができる（実施形態例1参照）。上記菱面体晶のペロブスカイト型セラミックスの分極軸は擬立方表示

$\{100\}$  方向ではなく  $\{111\}$  方向であり、分極軸と電界方向は一致していない。これにより、誘電定数が大きく低下することなく、かつ結晶に対してせん断モードの圧電効果が働くことにより、無配向のセラミックスと比較して横方向及び広がり方向の圧電特性が高くなるのである。

【0014】また、『Lotgering法』につき、以下に説明する。即ち、Lotgering法により得られた結晶配向セラミックスの結晶配向度  $Q(HKL)$  は、以下の数1により定義される。

【0015】

【数1】

【0021】即ち、発明者は菱面体晶のペロブスカイト型セラミックスで、擬立方晶表示  $\{100\}$  面が配向し、この配向した面に電極を設けた素子を作製すれば、広がり方向や横方向の圧電特性が大きく向上することを新たに見出したものである。

【0022】また、上記菱面体晶のペロブスカイト型セラミックスとしては各種の組成の化合物が存在し、その中には鉛を含んでいない、あるいは殆ど含んでいない化合物がある。従って、本発明にかかる圧電セラミックスは鉛を全く、あるいは殆ど含んでいない。このため、鉛による悪影響についての配慮が不要となり、圧電セラミックスの製造、利用等が容易となる。

【0023】以上により、本発明によれば、鉛を全くあるいは殆ど含まないセラミックス材料よりなり、広がりモード及び横モードの圧電特性に優れた圧電セラミックスを得ることができる。

【0024】また、これらの性質を利用することにより、優れた加速度センサ、超音波センサ、圧電トランス、圧電アクチュエータ、超音波モータ、圧電フォン、レゾネータ等を、本発明にかかる圧電セラミックスは作製することができる。これ以外にも広い範囲の優れた圧電機能性セラミックス材料として、本発明にかかる圧電セラミックスを用いることができる。

【0025】次に、本発明にかかる圧電セラミックスを製造するに当たっては、以下に示す方法を利用することが好ましい。板状形状を有し、層状ペロブスカイト構造を有するホスト材料Aを準備し、一方、ペロブスカイト型構造を有するゲスト材料Bまたはゲスト材料Bを生成可能な原料Qを準備し、更に、上記ホスト材料Aを、ゲスト材料Bまたはペロブスカイト型構造を有するゲスト材料Cの少なくとも一方に転換するための添加剤を準備し、上記ホスト材料Aと、上記ゲスト材料B、原料Qあるいはゲスト材料Bと原料Qとの混合物と、添加剤とを混合し、ホスト材料Aが配向するように成形し、次いで加熱焼結する方法である。

【0026】これにより、ゲスト材料B単相よりなるセ

ラミックス、あるいはゲスト材料Bとゲスト材料Cとの固溶体よりなるセラミックスが製造される。そして、上記ゲスト材料B、あるいはゲスト材料Bとゲスト材料Cとの固溶体が本発明にかかる圧電セラミックスとなる。

【0027】ここで、板状形状を有するチタン酸ビスマス等の層状ペロブスカイト構造を有するホスト材料Aは、熔融塩フラックス法、あるいは水熱法等、液相中での合成により作製することがができる。また、上記ホスト材料Aが配向するように行う成形としては、一軸加圧成形、テープ成形、押し出し成形、圧延等を利用することができる。

【0028】上記製造方法において、加熱することによりゲスト材料Bは配向した板状のホスト材料Aを種結晶として、該ホスト材料Aの表面上で上記ホスト材料Aの結晶格子をテンプレートとする形でエピタキシャル配向する。または、原料Qより生成したゲスト材料Bがホスト材料Aの表面上でエピタキシャル生成する。

【0029】この時、層状ペロブスカイト型構造を有するホスト材料Aの広がり面である擬正方晶表示{001}面とペロブスカイト型構造を有するゲスト材料Bの擬立方晶表示{100}面との間には格子整合性がある。このため、ホスト材料Aの広がり面に対し平行となるようにゲスト材料Bの擬立方晶表示{100}面が配向する。引き続き添加剤の作用によりホスト材料A自体がゲスト材料Bまたはゲスト材料Cに転換する。

【0030】更に加熱焼結の過程で、配向したゲスト材料Bまたはゲスト材料Bとゲスト材料Cとの固溶体が未だ配向していないゲスト材料Bを吸収して粒成長し、ゲスト材料Bまたはゲスト材料Bとゲスト材料Cとの固溶体よりなるセラミックスの全体が、当初の配向成形により配向したゲスト材料Bの配向面と平行となるようにゲスト材料Bの擬立方晶表示{100}面が配向することになる。以上により本発明にかかる圧電セラミックスを得ることができる。

【0031】なお、上記ホスト材料Aの体積比を原料全体の20%以上とした場合には、圧電セラミックスの結晶配向度を30%以上とすることができる。ただし、上記ホスト材料Aの体積比が10%程度であっても、加熱焼結の過程における粒成長条件を最適化(高温化、長時間化)することにより結晶配向度を30%以上とすることができる。

【0032】次に、上記圧電セラミックスは、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ を端相とするペロブスカイト型固溶体セラミックスよりなり、該ペロブスカイト型固溶体セラミックスの組成は、 $x(\text{ABO}_3) + (1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)$ であることが好ましい。ここにxの値及び $(\text{ABO}_3)$ の組成は以下に示す値及び組成を採る。

$(\text{ABO}_3)$ の組成  $x$ の範囲  
 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$   $0 \leq x < 0.25$

$\text{BaTiO}_3$   $0 \leq x < 0.1$   
 $\text{PbTiO}_3$   $0 \leq x < 0.2$   
 $\text{SrTiO}_3$   $0 \leq x < 0.25$   
 $\text{CaTiO}_3$   $0 \leq x < 0.1$   
 $\text{NaNbO}_3$   $0 \leq x < 0.1$   
 $\text{KNbO}_3$   $0 \leq x < 0.1$

【0033】ここに示した組成にかかるペロブスカイト型固溶体セラミックスはいずれもBNT系固溶体で菱面体晶を含む化合物である。これらの化合物により圧電セラミックスを形成することで、焼結により組織の緻密化を行うことができる通常のセラミックス材料を得ることができる。これにより、鉛を全く含まない、あるいは鉛含有量が少なく、かつ広がり方向及び横方向の圧電特性に優れた圧電セラミックスを得ることができる。

【0034】なお、前述したxの値は $\text{ABO}_3$ の組成毎に対応した値であり、例えば、 $(\text{ABO}_3)$ の組成が『 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 』、xの範囲が『 $0 \leq x < 0.25$ 』である場合には、 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5x}\text{Na}_{0.5(1-x)}\text{TiO}_3$  [ここにxは $0 \leq x < 0.25$ ] という組成の化合物を示している。この化合物は $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ との固溶体である。

【0035】なお、本発明にかかる圧電セラミックスは必ずしも前述した $\text{ABO}_3$ の1種類と $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ との間の固溶体でなくてはならないわけではなく、2種類以上の $\text{ABO}_3$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ との間の固溶体であっても、その結晶構造が菱面体晶であるならば同様に効果がある。

【0036】また、上述した圧電セラミックスは、例えば以下に示すとき方法にて製造することができる。板状形状を有するチタン酸ビスマス( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )を準備し、一方、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 等のセラミックス粉末、更に $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等の酸化物原料、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 等の炭酸塩原料を準備する。そして、金属元素別の合計比が得ようとする圧電セラミックスの組成の金属元素の比に一致するように上記原料を秤量する。なお、上記原料としては水酸化物や有機酸塩、アルコキシド等の酸化物の前駆体を用いる事もできる。

【0037】例えば、 $\text{ABO}_3$ が $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ であり、xが0.15である、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ という組成の圧電セラミックスを作製する場合に、チタン酸ビスマス( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )の板状粉末より圧電セラミックスにかかるBサイト原子(Ti)の20%を供給し、かつ、目的とする組成であるチタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )の等軸形状微粉末を20

%供給するとする。

【0038】更に、ここにチタン酸ビスマス ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) 板状粉末、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス ( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ ) の等軸形状微粉末、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{TiO}_2$  とが、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2=1:3:1:2.55:0.45:9$  のモル比となるように秤量する。

【0039】これで、元素のモル比では  $\text{Bi}:\text{Na}:\text{K}:\text{Ti}=1:0.85:0.15:2$  であり、この総てが反応すれば、ペロブスカイト化合物 ( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ ) となる。

【0040】また、前述した  $\text{ABO}_3$  型の酸化物以外に、鉛系のペロブスカイト型化合物圧電体への改質剤として一般によく知られている少量の添加物を、1モル%を上限としてAサイトまたはBサイトに置換してもよい。この元素には、Aサイトへの置換元素として、 $\text{La}$ 、 $\text{Nd}$  等の希土類元素、Aサイトへの置換元素として、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cr}$  等の遷移金属元素が挙げられる。これらの元素も通常、酸化物または炭酸塩の形で出発原料に導入される。

【0041】以上の様にして選択した原料を秤量した後、これらはボールミル等で混合し、この際、必要に応じて可塑剤や結合材を加え、チタン酸ビスマスの広がり面である、擬正方晶表示 {001} 面を配向させるような成形を行う。

【0042】この成形にて得られた成形体に対して、チタン酸ビスマス粉末の表面上及び表面近傍の内部にてペロブスカイト型構造の物質を配向生成または配向させるための熱処理を行う。この熱処理の温度は通常  $1000^\circ\text{C}$  以下、好ましくは  $800^\circ\text{C}$  以下で行うことが好ましい。またこの熱処理と同時に可塑剤や結合材を燃焼除去する脱脂過程が行われることとなる。熱処理の後、2段目の焼結過程に供する前に静水圧加圧 (CIP) 処理を行うことにより、焼結体の密度を更に高めることができる。

【0043】その後、更に  $1200^\circ\text{C}$  までの温度での焼結を施して焼結体の緻密化を進行させる。これと同時に配向したペロブスカイト型化合物が粒成長し、{100} 配向度の大きい圧電セラミックスを作製することができる。最後に、必要に応じて焼結体の形状を加工し、配向方向と平行な表面を研磨し、電極を設けて、各種デバイスの素子を作製する。

【0044】また、ドクターブレード等のテープ成形を行って得られたテープ状の成形体を円柱の周りに巻き付けて焼結し、パイプ状焼結体を得ることができる。また、このパイプ状の焼結体を切断して円環状焼結体を作製し、放射方向と垂直に擬立方 {100} 面が配向した圧電セラミックスを作製する事もできる。

【0045】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 、即ち、 $0.85(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)+0.15(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)$  の組成の圧電セラミックスについて以下に説明する。本例にかかる圧電セラミックスは、菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックスよりなり、かつ擬立方晶表示で {100} 面が配向している結晶配向セラミックスよりなり、更に配向度がロットゲーリング (Lotgering) 法で30%以上である。

【0046】まず、本例にかかるセラミックスの製造方法について説明する。酸化ビスマス及び酸化チタンの粉末を塩化ナトリウム及び塩化カリウムの粉末と混合し、これらを  $1050^\circ\text{C}$  に加熱した。以上により、チタン酸ビスマスの板状粒子よりなる粉末が合成された。これがホスト材料Aである。

【0047】次に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  を、 $\text{Bi}:\text{Na}:\text{K}:\text{Ti}=1:0.85:0.15:2$  となる比に秤量した混合物を、 $850^\circ\text{C}$ 、2時間で熱処理した。これにより、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス ( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ ) の粉末を合成した。上記合成粉末を直径3mmのジルコニアボールを用いてエタノール中で微粉砕し、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$  の等軸形状微粉末を得た。これがゲスト材料Bである。

【0048】次に、ホスト材料Aのチタン酸ビスマス ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) の板状粉末と、ゲスト材料Bのチタン酸ナトリウムカリウムビスマス ( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ ) の等軸形状微粉末と、添加剤である  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{TiO}_2$  とが、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2=1:7:1.7:0.3:5$  というモル比となるように秤量した。

【0049】このモル比は元素のモル比に換算すると  $\text{Bi}:\text{Na}:\text{K}:\text{Ti}=1:0.85:0.15:2$  であり、この元素の総てが反応すれば、ペロブスカイト化合物  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$  となる組成比にあたる。また、上記ホスト材料A、ゲスト材料B、添加剤の他に炭酸マンガンを主に絶縁破壊防止を目的とする改質剤として加えた。上記改質剤は本製造方法において製造されるペロブスカイト化合物 (圧電セラミックス) 1モルに対し、0.0005モルの割合となるように添加する。

【0050】これらの原料にエタノールとトルエンを加えてボールミル混合し、更にバインダーとしてポリビニルブチラールを、可塑剤としてジブチルフタレート

それぞれ添加・混合した。得られた均一なスラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。その後、テープ成形体を室温で乾燥した。これにより、上記テープ成形体は厚さが約 $100\mu\text{m}$ となった。

【0051】上記テープ成形体を22枚重ねて $80^\circ\text{C}$ 、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で圧着し、2軸ロールで厚みが約2分の1になるまで圧延し、成形体とした。上記成形体を酸素雰囲気中 $600^\circ\text{C}$ または $700^\circ\text{C}$ で2時間加熱して脱脂した。その後、酸素雰囲気中 $1200^\circ\text{C}$ で5時間常圧焼結した。以上により、本例にかかる圧電セラミックスを得た。

【0052】また、上記脱脂された成形体に $4000\text{kg}/\text{cm}^2$ の静水圧成形処理を加え、その後、酸素雰囲気中 $1200^\circ\text{C}$ で5時間常圧焼結した。以上により、本例にかかる他の圧電セラミックスを得た。

【0053】得られた各圧電セラミックスは後述するごとく菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックスであるチタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )である。

【0054】そして、該圧電セラミックスの $\{100\}$ 面及び $\{200\}$ 面の回折ピークを $\alpha$ 、また $\{110\}$ 面の回折ピークを $\beta$ （いずれも擬立方晶として結晶面を記述した）とした場合、回折ピーク比 $\alpha/\beta$ の値は後述する無配向のチタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )粉末の回折ピーク比 $\alpha/\beta$ に比べて、著しく大きな値となった。

【0055】また、本例の製造方法にて得られた圧電セラミックスの $\{100\}$ 面にかかる結晶配向度をLotgering法に基づいて計算したところ、いずれのセラミックスについても95%以上であった。また、得られた圧電セラミックスの表面層を研削により削除し、得られた面をX線回折で調べた。その結果より、Lotgering法による $\{100\}$ 面の結晶配向度を計算したところ、85%以上であった。なお、本例の圧電セラミックスの研磨面における $(111)$ 回折ピークは2本に分かれており、一方 $(200)$ 回折ピークは分かれていなかった。つまり、本例の圧電セラミックスは菱面体晶からなることが確認された。

【0056】また、本例の圧電セラミックスで表面の結晶配向度が98%である（相対密度は98.1%）ものを厚み $0.5\text{mm}$ ×直径 $11\text{mm}$ のペレットに加工した。そして、共振反共振法にて該ペレットの圧電特性を測定した。その結果、 $K_p$ （広がりモード電気機械結合係数） $=0.403$ 、 $K_t$ （厚みモード電気機械結合係数） $=0.444$ 、 $d_{31}$ （横モード圧電定数） $=59.1\text{pC}/\text{N}$ という結果を得た。

【0057】つまり、後述する同じ条件で焼結し、成分が略同じで無配向の圧電セラミックスに比べて、本例にかかる圧電セラミックスは $K_p$ で約4割、 $d_{31}$ で約6割

高い特性を示したことが分かった。

【0058】以上により、菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックスよりなり、かつ擬立方晶表示で $\{100\}$ 面が配向している結晶配向セラミックスよりなり、更に配向度がロットゲーリング(Lotgering)法で30%以上である圧電セラミックスは横方向及び広がり方向の圧電特性に優れていることが分かった。

【0059】更に、本例にかかる圧電セラミックスは鉛を含んでいないため、製造の際にも使用する際にも取り扱いが容易であることが分かった。そして、本例にかかる圧電セラミックスは鉛を含むPZT等と同じ程度の横方向の圧電 $g$ 特性（横モード圧電 $g$ 定数、 $g_{31}$ 、約 $11 \times 10^{-3}\text{Vm}/\text{N}$ ）を有することが分かった。

【0060】よって、本例にかかる圧電セラミックスより、加速度センサのようなデバイスを作製した場合、感度の優れたデバイスとなることが分かった。

【0061】次に、本例の圧電セラミックスと比較対照する無配向のセラミックスについて説明する。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ を、 $\text{Bi}:\text{Na}:\text{K}:\text{Ti}=1:0.85:0.15:2$ となる比に秤量した。これに本製造方法より得られるペロブスカイト化合物1モルに対して0.0005モルとなるように、炭酸マンガン絶縁破壊防止剤として加えた。以上の混合物をエタノール中でボールミルで混合した。

【0062】上記混合粉末を乾燥させた後、 $850^\circ\text{C}$ 、2時間で熱処理し、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )の粉末を合成した。そして、上記合成粉末を直径 $3\text{mm}$ のジルコニアボールを用いてエタノール中で微粉碎した。以上により、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )の等軸形状微粉末を得た。

【0063】上記粉末を圧力 $200\text{MPa}$ で一軸加圧して成形体とした。更に、上記成形体に $4000\text{kg}/\text{cm}^2$ の静水圧成形処理を加えた。次いで、上記成形体を酸素雰囲気中 $1200^\circ\text{C}$ で5時間常圧焼結した。得られた常圧焼結体の表面を研削し、X線回折で調べたところ、上記常圧焼結体が無配向のセラミックスであることが明らかとなった。この無配向のセラミックスも $(111)$ 回折ピークが分割しており、菱面体晶を端相とすることがわかった。また、この無配向のセラミックスの相対密度は99.0%であった。

【0064】また、このセラミックスを厚み $0.5\text{mm}$ ×直径 $11\text{mm}$ のペレットに加工し、共振反共振法にて該ペレットの圧電特性を測定したところ、 $K_p=0.289$ 、 $K_t=0.398$ 、 $d_{31}=37.1\text{pC}/\text{N}$ であった。これにより、同組成であっても配向していないセラミックスにおいては、横方向、広がり方向の圧電特性が低いことが分かった。

## 【0065】実施形態例2

本例においては、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 、即ち、 $0.85(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3) + 0.15(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)$ の組成の圧電セラミックスについて説明する。

【0066】まず、実施形態例1で合成したチタン酸ビスマス( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )の板状粉末、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )の等軸形状微粉末、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{TiO}_2$ とが、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2=1:3:1:2.55:0.45:9$ というモル比となるように秤量した。

【0067】このモル比は元素のモル比に換算すると $\text{Bi}:\text{Na}:\text{K}:\text{Ti}=1:0.85:0.15:2$ であり、この元素の総てが反応すれば、ペロブスカイト化合物 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ となる組成比にあたる。

【0068】これらの原料にエタノールとトルエンを加えてボールミル混合し、更にバインダーとしてポリビニルブチラールを、可塑剤としてジブチルフタレートをそれぞれ添加・混合した。得られた均一なスラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。その後、テープ成形体を室温で乾燥した。これにより、上記テープ成形体は厚さが約 $100\mu\text{m}$ となった。

【0069】上記テープ成形体を22枚重ねて $80^\circ\text{C}$ 、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で圧着し、2軸ロールで厚みが約2分の1になるまで圧延し、成形体とした。上記成形体を酸素雰囲気中 $600^\circ\text{C}$ または $700^\circ\text{C}$ で2時間加熱して脱脂した。その後、酸素雰囲気中 $1150^\circ\text{C}$ で10時間常圧焼結した。以上により、本例にかかる圧電セラミックスを得た。

【0070】また、上記脱脂された成形体に $3000\text{kg}/\text{cm}^2$ または $4000\text{kg}/\text{cm}^2$ の静水圧成形処理を加え、その後、酸素雰囲気中 $1150^\circ\text{C}$ で10時間常圧焼結した。以上により、本例にかかる他の圧電セラミックスを得た。

【0071】得られた各圧電セラミックスは後述するごとく菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックスであるチタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )である。

【0072】そして、該圧電セラミックスの表面のX線回折パターンを測定したところ、ペロブスカイト型の単相回折ピークが観察された。また、擬立方晶{111}回折ピークが分かっている、一方{200}ピークは分かれておらず、菱面体晶であることが分かった。

【0073】そして、ペロブスカイト型であるチタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )の{100}面及び{200}面の回折ピークを $\alpha$ 、また{110}面の回折ピークを $\beta$ (いずれも擬立方晶として結晶面を記述した)とした場合、回折ピーク比 $\alpha/\beta$ の値は後述する無配向のチタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )粉末の回折ピーク比 $\alpha/\beta$ に比べて、著しく大きな値となった。

【0074】また、本例の製造方法にて得られた圧電セラミックスの{100}面にかかる結晶配向度をLotgering法に基づいて計算したところ、いずれのセラミックスについても90%以上であった。なお、各圧電セラミックスの表面層を研削により削除し、得られた面をX線回折で調べた。その結果より、Lotgering法による{100}面の結晶配向度を計算したところ、80%以上であった。

【0075】また、本例の圧電セラミックスで表面の結晶配向度が93%(相対密度96.0%)であるものを厚み $0.5\text{mm}\times$ 直径 $11\text{mm}$ のペレットに加工した。そして、共振反共振法にて該ペレットの圧電特性を測定した。その結果、 $K_p=0.404$ 、 $K_t=0.472$ 、 $d_{31}=57.7\text{pC}/\text{N}$ 、 $g_{31}$ (横モード圧電 $g$ 定数) $=11.4\times 10^{-3}\text{Vm}/\text{N}$ という結果を得た。

【0076】つまり、後述する同じ条件で焼結し、成分が略同じで無配向の圧電セラミックスに比べて、本例にかかる圧電セラミックスは $K_p$ で約4割、 $d_{31}$ と $g_{31}$ で約6割高い特性を示した。また、 $1\sim 100\text{kHz}$ における誘電損失を測定したところ、後述する無配向のセラミックスに比べて、本例の結晶配向した圧電セラミックスは約4割低い値を示すことがわかった。

【0077】以上により、本例による圧電セラミックスは広がり方向及び横方向の圧電特性に優れ、低い誘電損失を有することが分かった。よって、本例にかかる圧電セラミックスより、超音波モータやレゾネータというようなデバイスを作製した場合、損失が小さく発熱しにくい、優れたデバイスとなることが分かった。

【0078】次に、本例の圧電セラミックスと比較対照する無配向のセラミックスについて説明する。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ とを、 $\text{Bi}:\text{Na}:\text{K}:\text{Ti}=1:0.85:0.15:2$ となる比に秤量し、エタノール中でボールミル混合した。混合後の乾燥粉末を、 $850^\circ\text{C}$ 、2時間で熱処理し、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )の粉末を得た。上記粉末を直径 $3\text{mm}$ のジルコニアボールを用いてエタノール中で微粉砕し、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )の等軸形状微粉末を得た。

【0079】この等軸形状微粉末を $200\text{MPa}$ で一軸加圧し、更に $4000\text{kg}/\text{cm}^2$ の静水圧成形処理を加え、成形体とした。この成形体を上述した圧電セラミ

ックスの製造の際と同様に酸素雰囲気中1150℃で10時間常圧焼結した。

【0080】得られた常圧焼結体の表面を研削し、X線回折パターンを調べたところ、相対密度は99.2%であったが、際立ったピークのないパターンが得られ、該常圧焼結体が無配向のセラミックスであることが分かった。このセラミックスを厚み0.5mm×直径11mmのペレットに加工し、共振反共振法にて該ペレットの圧電特性を測定したところ、 $K_p=0.295$ 、 $K_t=0.427$ 、 $d_{31}=36.7\text{ pC/N}$ 、 $g_{31}=7.0\times 10^{-3}\text{ Vm/N}$ であった。これにより、同組成であっても配向していないセラミックスにおいては、横方向、広がり方向の圧電特性が低いことが分かった。

#### 【0081】実施形態例3

本例は、実施形態例2に示した圧電セラミックスと同組成のチタン酸ナトリウムカリウムビスマス( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ )について、原料や熱処理条件、静水圧成形処理の条件が異なるが、焼結条件は1150℃×10時間と共通した試料をいくつか作製し、得られた圧電セラミックスの表面を研磨し、該研磨面の{100}配向度と圧電特性を測定した結果について説明するものである。

【0082】上記結果に基づいて、{100}配向度と $K_p$ 、 $K_t$ との間の関係を図1に記載した。また、同様

に{100}配向度と $d_{31}$ 、 $g_{31}$ との間の関係を図2に記載した。同図によれば、{100}配向度が高くなればなるほど、 $K_p$ 、 $K_t$ 、 $d_{31}$ 、 $g_{31}$ が高くなることが分かった。そして、特に $K_p$ と $d_{31}$ 、 $g_{31}$ が大きく高まることが分かった。

#### 【0083】実施形態例4

実施形態例1及び2に示した方法と同様の方法にて、BNTを端相とする各種組成の圧電セラミックスを作製し、該圧電セラミックスの表面を研磨し、得られた研磨面の配向度と広がりモード電気機械結合係数 $K_p$ とを測定し、同じ組成ではあるが無配向の圧電セラミックスにかかる $K_p$ と比較した。なお、BNTを端相とする各圧電セラミックスの組成式は、 $x(\text{ABO}_3) + (1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)$ 〔ここに $x$ の値及び $(\text{ABO}_3)$ の組成は表1に示す値及び組成を採る〕である。この結果を表1に記載した。

【0084】同表によれば、全ての試料において配向した圧電セラミックスのほうが $K_p$ の値が高く、圧電特性に優れていることが分かった。本例による圧電セラミックスは広がり方向の圧電特性に優れた物質であって、これらの効果を利用する各種デバイスに適することが分かった。

#### 【0085】

【表1】

(表1)

ABO <sub>3</sub> の組成	Xの値	改質剤*		配向		無配向
		種類	量 (mol)	配向度	$K_p$	$K_p$
なし	0	-	-	80%	0.201	0.153
なし	0	La	0.005	75%	0.186	0.137
なし	0	Nd	0.005	77%	0.194	0.142
$\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$	0.13	-	-	93%	0.384	0.351
$\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$	0.15	-	-	89%	0.404	0.295
$\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$	0.15	Mn	0.0005	90%	0.403	0.289
$\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$	0.2	-	-	86%	0.386	0.278
$\text{BaTiO}_3$	0.06	-	-	78%	0.365	0.257
$\text{BaTiO}_3$	0.08	-	-	74%	0.378	0.262
$\text{PbTiO}_3$	0.15	-	-	74%	0.384	0.268
$\text{SrTiO}_3$	0.22	-	-	75%	0.164	0.102
$\text{CaTiO}_3$	0.06	-	-	88%	0.177	0.118
$\text{NaNbO}_3$	0.07	-	-	81%	0.162	0.112
$\text{KNbO}_3$	0.08	-	-	89%	0.183	0.129
$\text{PbTiO}_3$	0.1	-	-	77%	0.286	0.213
$\text{NaNbO}_3$	0.05	-	-	77%	0.286	0.213

\* 圧電セラミックス1molに対して添加する量。  
これらの改質剤は炭酸塩または酸化物の形で添加した。

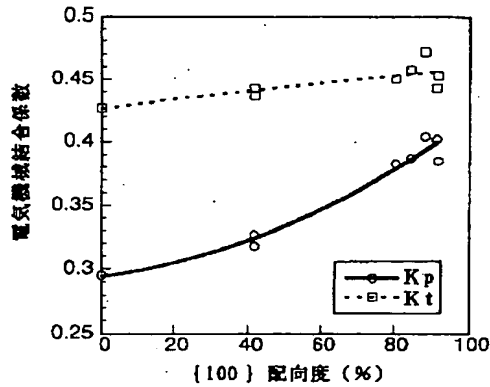


【0086】

【発明の効果】上記のごとく、本発明によれば、鉛を全くあるいは殆ど含まないセラミックス材料よりなり、広がり方向のモード及び横モードの圧電特性に優れた圧電セラミックスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】実施形態例3における、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$  の {100} 配向度と  $K_t$  及び  $K_p$  との関係を示す線図。

【図2】実施形態例3における、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$  の {100} 配向度と  $d_{31}$  及び  $g_{31}$  との関係を示す線図。

【図2】

